

POWERED BY **Dialog**

New pyrazolylacetic acid derivs. - useful as fungicides, excellent activity against pathogenic bacteria

Patent Assignee: MITSUBISHI CHEM CORP

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 7224041	A	19950822	JP 9416509	A	19940210	199542	B

Priority Applications (Number Kind Date): JP 9416509 A (19940210)

Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
JP 7224041	A		12	C07D-231/12	

Abstract:

JP 7224041 A

Pyrazolylacetic acid derivs. of formula (I) are new: A = OH, 1-6C alkoxy or methylamino; B = bond, -CH₂O-, -CH₂ON=C(R₄)-, -CH₂S-, -CH₂SO-, -CH₂SO₂-, -CO-, -CH=NO-(CR₄R₅)_n-, -C triple bond C-, -CH=CH- or -CH₂CH₂-; n = 0 or 1; R₁ = H, halo or 1-4C alkyl; R₂ = H or 1-4C alkyl; R₃ = H, opt. substd. 1-8C alkyl, opt. substd. 2-8C alkenyl, opt. substd. 2-8C alkynyl, opt. substd. 3-7C cycloalkyl, opt. substd. aryl or opt. substd. heterocyclyl; R₄ = H, 1-4C alkyl, 1-4C alkoxy, 1-4C alkylthio or CN; R₅ = H or 1-4C alkyl; Y = O, CHOCH₃, CHCH₃, CHC₂H₅, CHSCH₃ or NOCH₃; provided that when B = -C triple bond C- then A = OCH₃.

USE - (I) are useful as fungicides.

ADVANTAGE - (I) exhibit excellent fungicidal activity against pathogenic bacteria of various plants.

Dwg.0/0

Derwent World Patents Index

© 2001 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 10424211

53 04

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-224041

(43) 公開日 平成7年(1995)8月22日

(51) IntCl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 231/12		C		
A 0 1 N 43/56		C		
C 0 7 D 401/12	2 3 1			
405/12	2 3 1			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平6-16509	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成6年(1994)2月10日	(72) 発明者	織田 雅次 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三 菱化成株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	桂田 学 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三 菱化成株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	富田 啓文 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三 菱化成株式会社総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 長谷川 曉司

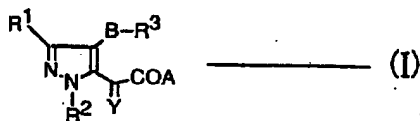
(54) 【発明の名称】 ピラゾリル酢酸誘導体およびこれを有効成分とする農薬用殺菌剤

(57) 【要約】

【目的】 優れた防除効果を有する農薬用殺菌剤を提供する。

【構成】 下記一般式 (I) で表されるピラゾリル酢酸誘導体、およびこれを有効成分とする農薬用殺菌剤。

【化1】



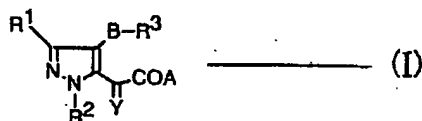
(上記一般式中、Aはヒドロキシ基、アルコキシ基等、Bは-CH₂ O-、-CH₂ S-等、Yは酸素原子、C HOCH₃ 等、R¹ はアルキル基等、R² はアルキル基等、R³ は水素原子、置換されていてもよいアリール基等を表す)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式 (I) で表されるピラゾリル酢酸誘導体。

【化1】



(上記一般式中、Aはヒドロキシ基、C₁ ~ C₆ のアルコキシ基またはメチルアミノ基を表し、Bは単結合、-CH₂ O-、-CH₂ ON=C(R⁴)-、-CH₂ S-、-CH₂ SO-、-CH₂ SO₂ -、-CO-、-CH=NO- (CR⁴ R⁵)、-、-C≡C-、-CH=CH-または-CH₂ CH₂ -を表し、nは0または1を表し、R¹ は水素原子 ハロゲン原子またはC₁ ~ C₄ のアルキル基を表し、R² は 水素原子またはC₁ ~ C₄ のアルキル基を表し、R³ は水素原子、置換されていてもよいC₁ ~ C₆ のアルキル基、置換されていてもよいC₂ ~ C₆ のアルケニル基、置換されていてもよいC₂ ~ C₆ のアルキニル基、置換されていてもよいC₂ ~ C₆ のシクロアルキル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいヘテロ環基を表し、R⁴ は水素原子、C₁ ~ C₄ のアルキル基、C₁ ~ C₄ のアルコキシ基、C₁ ~ C₄ のアルキルチオ基またはシアノ基を表し、R⁵ は水素原子またはC₁ ~ C₄ のアルキル基を表し、Yは酸素原子、CHOCH₃、CHCH₃、CHC₂ H₅、CHSCH₃ またはNOCH₃を表すが、Bが-C≡C-の場合、Aはメトキシ基ではない)

【請求項2】 請求項1記載のピラゾリル酢酸誘導体を有効成分とする農薬用殺菌剤。

【発明の詳細な説明】

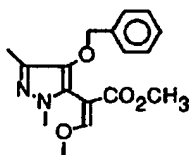
【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規なピラゾリル酢酸誘導体、およびこれを有効成分とする農薬用殺菌剤に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 従来、ある種のピラゾリル酢酸誘導体が殺菌効果等の生物活性を有することが知られている。例えば、ヨーロッパ特許出願公開第433899号公報には、下記化合物が記載されており、

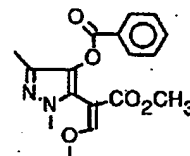
【化2】



2

ヨーロッパ特許出願公開第433851号公報には、下記化合物が記載されている。

【化3】



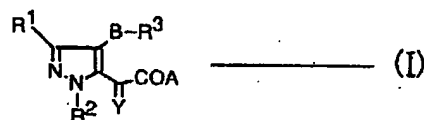
しかしながら、これらの化合物は農薬用殺菌剤として、必ずしも常に十分なものとは言えないのが現状であった。

【0003】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、ピラゾリル酢酸誘導体に着目し、鋭意検討を重ねた結果、ある特定の構造を有するピラゾリル酢酸誘導体が優れた殺菌活性を有し、かつ植物に対して極めて優れた浸透性を有することを見だし、本発明を完成するに至った。

【0004】 すなわち、本発明の要旨は、下記一般式 (I) で表されるピラゾリル酢酸誘導体、およびこれを有効成分とする農薬用殺菌剤に存する。

【化4】



(上記一般式中、Aはヒドロキシ基、C₁ ~ C₆ のアルコキシ基またはメチルアミノ基を表し、Bは単結合、-CH₂ O-、-CH₂ ON=C(R⁴)-、-CH₂ S-、-CH₂ SO-、-CH₂ SO₂ -、-CO-、-CH=NO- (CR⁴ R⁵)、-、-C≡C-、-CH=CH-または-CH₂ CH₂ -を表し、nは0または1を表し、R¹ は水素原子 ハロゲン原子またはC₁ ~ C₄ のアルキル基を表し、R² は 水素原子またはC₁ ~ C₄ のアルキル基を表し、R³ は水素原子、置換されていてもよいC₁ ~ C₆ のアルキル基、置換されていてもよいC₂ ~ C₆ のアルケニル基、置換されていてもよいC₂ ~ C₆ のアルキニル基、置換されていてもよいC₂ ~ C₆ のシクロアルキル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいヘテロ環基を表し、R⁴ は水素原子、C₁ ~ C₄ のアルキル基、C₁ ~ C₄ のアルコキシ基、C₁ ~ C₄ のアルキルチオ基またはシアノ基を表し、R⁵ は水素原子またはC₁ ~ C₄ のアルキル基を表し、Yは酸素原子、CHOCH₃、CHCH₃、CHC₂ H₅、CHSCH₃ またはNOCH₃を表すが、Bが-C≡C-の場合、Aはメトキシ基ではない)

【0005】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明のピラゾリル酢酸誘導体は、上記一般式 (I) で表され

3

る。上記一般式(1)において、Aはヒドロキシ基；メトキシ基、エトキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基などのC₁～C₆のアルコキシ基；またはメチルアミノ基を表す。Aとして好ましいものは、ヒドロキシ基、メトキシ基またはメチルアミノ基である。

【0006】Bは単結合、-CH₂-O-、-CH₂-ON=C(R⁴)-、-CH₂-S-、-CH₂-SO-、-CH₂-SO₂-、-CO-、-CH=NO-(CR⁴R⁵)_n-、-C≡C-、-CH=CH-または-CH₂-CH₂-を表し、nは0または1を表すが、Bが-C≡C-の場合、Aはメトキシ基ではない。これらのうちBとして好ましいものは、-CH₂-O-、-CH₂-ON=C(R⁴)-、-CH₂-S-、-CO-、-CH=NO-(CR⁴R⁵)_n-または-CH=CH-である。

【0007】R¹は水素原子；フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子；またはメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基などのC₁～C₄のアルキル基を表す。これらのうちR¹として好ましいものはメチル基またはエチル基である。R²は水素原子；またはメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基などのC₁～C₄のアルキル基を表す。これらのうちR²として好ましいものはメチル基である。

【0008】R³は水素原子；メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基などのC₁～C₆のアルキル基；ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基などのC₂～C₆のアルケニル基；エチニル基、ブチニル基またはペンチニル基などのC₂～C₆のアルキニル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基などのC₃～C₇のシクロアルキル基；フェニル基、ナフチル基などの置換されていてもよいアリール基；またはビリジル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、オキサゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、フリル基、チエニル基、モルフォリル基、ベンゾジオキサニル基、ベンゾフラニル基などの置換されていてもよいヘテロ環基を表す。上記のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基およびシクロアルキル基は、それぞれフッ素原子、塩素

4

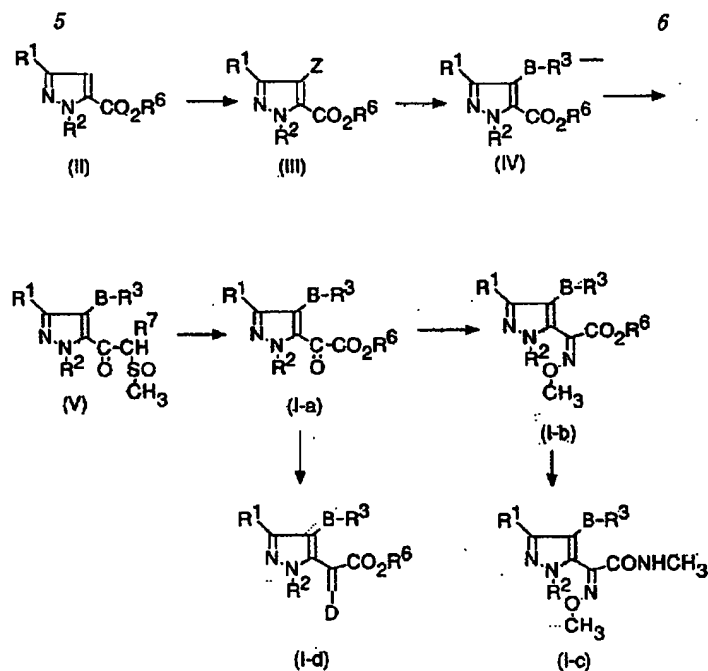
原子または臭素原子などのハロゲン原子；あるいはメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基などのC₁～C₄のアルキル基により適宜置換されていてもよい。上記のアリール基およびヘテロ環基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基などのC₁～C₄のアルキル基；トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリクロロメチル基またはジクロロジフルオロエチル基などのC₁～C₄のハロアルキル基；ハロゲン原子またはC₃～C₆のシクロアルキル基で置換されていてもよいメトキシ基、エトキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基などのC₁～C₆のアルコキシ基；またはメチルチオ基、エチルチオ基、iso-プロピルチオ基、n-ブチルチオ基などのC₁～C₆のアルキルチオ基により置換されていてもよい。これらのうちR³として好ましいものは、水素原子または適宜置換されていてもよいアリール基である。

【0009】R⁴は水素原子；メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基などのC₁～C₄のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基などのC₁～C₄のアルコキシ基；メチルチオ基、エチルチオ基、iso-プロピルチオ基、n-ブチルチオ基などのC₁～C₄のアルキルチオ基；またはシアノ基を表す。これらのうちR⁴として好ましいものは、メチル基およびエチル基である。

【0010】R⁵は水素原子；またはメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基などのC₁～C₄のアルキル基を表す。これらのうちR⁵として好ましいものは、水素原子である。Yは酸素原子、CHOCH₃、CHCH₃、CHC₂H₅、CHSCH₃またはNOCH₃を表し、これらのうちYとして好ましいものは、酸素原子、CHOCH₃またはNOCH₃である。本発明化合物はいずれも新規化合物であり、例えば下記の反応式(1)に従って製造される。

【0011】

【化5】



(上記式中、B、R¹、R² および R³ は、前記一般式 (I) において定義したとおりであり、Z は CH₂、C₁、CH₂ Br、CH₂ OH または CHO を表し、R⁶ はメチルまたはエチル基を表し、R⁷ は水素原子またはメチルチオ基を表し、D はメトキシ基、メチル基、エチル基またはメチルチオ基を表す)

【0012】上記一般式 (I-c) で表されるメトキシイミノ酢酸アミド誘導体は、上記一般式 (I-a) で表される α-ケトエステル誘導体にメタノールなどの不活性溶媒中、O-メチルヒドロキシアミン塩酸塩を反応させ、得られた一般式 (I-b) で表されるメトキシイミノ酢酸エステル誘導体を、メタノールなどのアルコール類あるいは水の存在下、メチルアミンと反応させることにより得られる。一般式 (I-d) で表されるメトキシアクリル酸誘導体は、一般式 (I-a) で表される α-ケトエステル誘導体に水素化ナトリウム、ナトリウムメチレート、n-ブチルリチウムあるいはカリウム-tert-ブチレートなどの塩基の存在下、不活性溶媒 (例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメチルフォルムアミドあるいはジメチルスルフォキシド) 中、相当するホスホランを反応させる (Wittig 反応) ことにより得ることができる。

【0013】本反応における重要な中間体である α-ケトエステル誘導体 (I-a) は、相当するピラゾリルカルボン酸誘導体 (IV) に、塩基の存在下ジメチルスルフォキシドまたはメチルメチルスルフィニルメチルスルフィドを反応させ、得られた β-ケトスルフォキシド (V) にハロゲン化剤を反応 (Synthesis 41(1982) 参照) させ、次いで塩基の存在下メタノールなどのアルコールと反応させる (Pummerer 反応) ことにより得るこ

とができる。

【0014】ピラゾリルカルボン酸誘導体 (IV) のうち B が -CH₂ O-、-CH₂ ON=C(R⁴)- または -CH₂ S- を示す場合、相当する一般式 (III) で表されるハロメチル誘導体またはヒドロキシメチル誘導体を、対応するヒドロキシ誘導体あるいはメルカプト誘導体と塩基 (炭酸カリウムあるいは水素化ナトリウム) の存在化反応させることにより得ることができる。チオエーテル誘導体はさらにメタクロル過安息香酸などの過酸化化物により酸化することにより、B が -CH₂ SO- または -CH₂ SO₂- で表されるピラゾリルカルボン酸誘導体 (IV) を得ることができる。

【0015】ピラゾリルカルボン酸誘導体 (IV) のうち B が -CH=NO- (R⁴ R⁵)、- を示す場合、相当する一般式 (III) で表されるアルデヒド誘導体に、アルコールなどの不活性溶媒中、O-置換または非置換ヒドロキシアミンを反応させることにより得ることができる。ピラゾリルカルボン酸誘導体 (IV) のうち B が -CH=CH- を示す場合、相当する一般式 (III) で表されるアルデヒド誘導体に、水素化ナトリウム、ナトリウムメチレート、n-ブチルリチウムあるいはカリウム-tert-ブチレートなどの塩基の存在下、不活性溶媒 (例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメチルフォルムアミドあるいはジメチルスルフォキシド) 中、相当するホスホランを反応させる (Wittig 反応) ことにより得ることができる。得られた化合物を Pd/C などの触媒の存在化、水素添加することにより、B が -CH₂ CH₂- で表されるピラゾリルカルボン酸誘導体 (IV) を得ることができる。

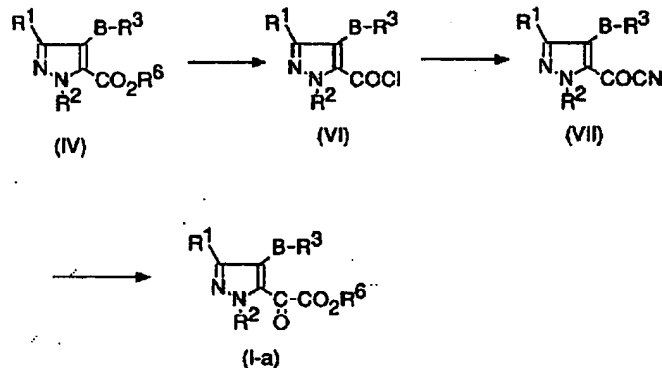
【0016】相当する一般式 (III) で表されるピラゾ

7
 リルカルボン酸誘導体は、一般式 (II) で表されるピラゾリルカルボン酸誘導体をフリーデルクラフト反応によりハロメチル化あるいはフォルミル化することにより得ることができる。本反応における重要な中間体である α^*

8
 * - ケトエステル誘導体 (I-a) は、下記反応式によっても製造することができる。

【0017】

【化6】



(上記式中、B、R¹、R²、R³ および R⁶ は、前記一般式 (I) および前記反応式において定義したとおりである)

α -ケトエステル誘導体 (I-a) は、相当するピラゾリルカルボン酸クロライド誘導体 (VI) にシアン化ナトリウム、シアン化カリウムあるいはシアン化銅などのシ

【0018】上記一般式 (I-b) および (I-c) で示されるメトキシイミノ酢酸誘導体はいずれもメトキシイミノ部分による異性体が存在する。それらはいずれもメタノール、エタノールなどのアルコール溶媒中、塩酸、硫酸あるいはメタンスルホン酸などの酸を処理することにより、E体に変換することが可能である。また一般式 (I-d) で示されるメトキシアクリレート誘導体はアクリレート部分による異性体が存在する。それらはいずれもメタノール、エタノールなどのアルコール溶媒中あるいはジメチルフォルムアミド、ジメチルスルフォキサイドあるいは水中、炭酸カリウムあるいはナトリウムメチレートなどの塩基を処理することにより、E体に変換することが可能である。

【0019】かくして得られる本発明化合物は、いずれも新規であり、優れた殺菌活性を有している。特に各種植物の病原菌に対して優れた防除効果を有することから、農園芸用殺菌剤として有用である。例えば、稲のいもち病 (*Pyricularia oryzae*) ; 稲の紋枯れ病 (*Rhizoctonia solani*) ; 麦類のうどんこ病 (*Brysiphe graminis*) ; 麦類の各種さび病 (*Puccinia recondita*) ; 野菜、果樹などの灰色かび病 (*Botrytis cinerea*) ; 各種作物の疫病 (*Phytophthora infestance*) などに対して高い活性を有するのみならず、残効性が長く、植物に対する浸透性にも優れていることから、農園芸用殺菌剤と

して有用である。

【0020】本発明化合物を農園芸用殺菌剤として使用するにあたっては、この化合物をそのまま使用してもよいが、有効成分の施用場面での分散を有効にするため、常法に従い補助剤を添加し、乳剤、水和剤、粉剤、粒剤などの形で使用するのが好ましい。本発明の農園芸用殺菌剤を施用するにあたり、乳剤の形で使用する場合には、本発明化合物を通常10~80部、好ましくは10~70部、溶剤を通常10~90部、好ましくは20~80部と界面活性剤を通常3~20部、好ましくは5~15部を適当な割合に混合したものを原料とし、使用に際しては水で所定濃度に希釈し、これを散布などの方法によって施用する。水和剤の形で使用する場合には、本発明化合物を通常5~80部、好ましくは10~70部および増量剤を通常10~90部、好ましくは20~80部と界面活性剤を通常1~20部、好ましくは3~15部を適当な割合に混合し、当該混合物を乳剤の場合と同様に水などで所定濃度に希釈し使用する。

【0021】粉剤の形で使用する場合には、本発明化合物を通常0.1~10部、好ましくは1~5部とカオリン、ペントナイト、タルクなどの増量剤を通常90~99.9部、好ましくは95~99部とを均一に混合したものを使用する。本発明の農園芸用殺菌剤は、本有効成分の殺菌効果を阻害することのない他の活性成分、例えば殺菌剤、殺虫剤、殺ダニ剤などと混合して使用することもできる。本発明の農園芸用殺菌剤は、茎葉散布および水面施用のいずれも好適に適用できる。茎葉散布の場合は、通常乳剤または水和剤の形で有効成分を10~1000ppm含むように水で希釈し、これを10アール当たり10~500リットル施用すればよい。

【0022】

【実施例】次に本発明を実施例により、さらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

合成例1

メチル 2-[3-エチル-1-メチル-4-{(α-メチル-3-トリフルオロメチルベンジリデン)アミノオキシメチル}ピラゾール-5-イル]-2-メトキシイミノアセテートの合成(下記表1中化合物No. 71および72の合成)

【0023】5-エトキシカルボニル-3-エチル-1-メチルピラゾール25g(137mmol)、りん酸18ml、濃塩酸45ml、および酢酸90mlの混合物に、パラホルムアルデヒド9.6g(320mmol)を加え、100℃で2時間撹拌した。反応混合物を冷却後、酢酸エチル300mlを加え、水、飽和重曹水、水、および飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去した後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(SiO₂: 200g, ヘキサン/酢酸エチル=9/1, 6/1)により精製し、重要な中間体である4-クロロメチル-5-エトキシカルボニル-3-エチル-1-メチルピラゾール(13.46g, 収率44.2%)を得た。得られた化合物の物性値は以下のとおりである。

【0024】¹H-NMR δ(ppm): 1.29(3H, t), 1.43(3H, t), 2.69(2H, q), 4.11(3H, s), 4.41(3H, s), 4.75(3H, s)

¹³C-NMR δ(ppm): 13.7, 14.1, 19.4, 36.0, 39.9, 61.3, 119.4, 130.7, 152.5, 159.7

【0025】60%水素化ナトリウム0.40(10mmol)のDMF 10ml懸濁液に氷冷下でm-トリフルオロメチルアセトフェノンオキシム2.0g(10mmol)を加え、1時間撹拌した後、4-クロロメチル-5-エトキシカルボニル-3-エチル-1-メチルピラゾール2.3g(10mmol)を加え、室温で22時間撹拌した。反応混合物を水にあげ、酢酸エチルで抽出し、水および飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去した後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(SiO₂: 60g, ヘキサン/酢酸エチル=15/1, 10/1)により精製し、5-エトキシカルボニル-3-エチル-1-メチル-4-{(α-メチル-3-トリフルオロメチルベンジリデン)アミノオキシメチル}ピラゾール(3.30g, 収率83.1%)を得た。得られた化合物の物性値は以下のとおりである。

¹H-NMR δ(ppm): 1.27(3H, t), 1.39(3H, t), 2.20(3H, s), 2.75(2H, q), 4.12(3H, s), 4.39(2H, q), 5.34(2H, s), 7.48(1H, dd), 7.60(1H, d), 7.80(1H, d), 7.92(1H, s)

¹³C-NMR δ(ppm): 160.3

【0026】窒素気流中、60%水素化ナトリウム0.66g(16.6mmol)のTHF 7ml懸濁液にメチルメチルスルフィニルメチルスルフィド(FAMS O) 1.03g(8.3mmol)のTHF 2ml溶液を加え、室温で2時間撹拌した後、5-エトキシカルボ

ニル-3-エチル-1-メチル-4-{(α-メチル-3-トリフルオロメチルベンジリデン)アミノオキシメチル}ピラゾール3.0g(7.56mmol)を加え、室温で22時間撹拌した。反応混合物に水0.2ml、酢酸0.95ml、およびトルエン20mlを順次加え、室温で1時間撹拌した後、濾過し、濾液より溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(SiO₂: 50g, ヘキサン/酢酸エチル=1/1, 1/3)により精製し、3-エチル-1-メチル-5-{(α-メチルチオ-α-メチルスルフィニル)アセチル-4-{(α-メチル-3-トリフルオロメチルベンジリデン)アミノオキシメチル}ピラゾール(1.96g, 収率54.5%)を得た。

【0027】次いで、得られた3-エチル-1-メチル-5-{(α-メチルチオ-α-メチルスルフィニル)アセチル-4-{(α-メチル-3-トリフルオロメチルベンジリデン)アミノオキシメチル}ピラゾール1.95g(4.10mmol)、ピリジン1.0ml(12.3mmol)、およびメタノール20mlの混合物に、N-クロロコハク酸イミド1.10g(8.2mmol)を加え、室温で2時間撹拌した。反応混合物に水0.2ml、および無水炭酸ナトリウム0.87g(8.2mmol)を加え、さらに2時間撹拌した。反応混合物にトルエン40mlを加えて濾過し、濾液より溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(SiO₂: 50g, ヘキサン/酢酸エチル=15/1, 8/1)により精製し、メチル[3-エチル-1-メチル-4-{(α-メチル-3-トリフルオロメチルベンジリデン)アミノオキシメチル}ピラゾール-5-イル]グリオキシレート(1.04g, 収率40%)を得た。得られた化合物の物性値は以下のとおりである。

¹H-NMR δ(ppm): 1.28(3H, t), 2.18(3H, s), 2.73(2H, q), 3.87(3H, s), 4.10(3H, s), 5.18(2H, s), 7.49(1H, dd), 7.61(1H, d), 7.79(1H, d), 7.89(1H, s)

¹³C-NMR δ(ppm): 163.0, 177.3

【0028】次に、得られたメチル[3-エチル-1-メチル-4-{(α-メチル-3-トリフルオロメチルベンジリデン)アミノオキシメチル}ピラゾール-5-イル]グリオキシレート0.67g(1.63mmol)、メトキシアンモニウム塩0.25g(2.91mmol)、ピリジン0.3ml(3.64mmol)、酢酸1ml、およびメタノール10mlの混合物を室温で3日間撹拌した。反応混合物にトルエン80mlを加え、水および飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去した後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(SiO₂: 50g, ヘキサン/酢酸エチル=10/1, 5/1, 1/1)により精製し、標題化合物のE体(0.33g, 収率46.0%)およびZ体(0.13g, 収率18.1%)を得た。

【0029】合成例2

11

N-メチル-2-[1, 3-ジメチル-4-{(α-メチル-3-トリフルオロメチルベンジリデン) アミノオキシメチル} ピラゾール-5-イル]-2-メトキシイミノアセタミドの合成 (表1中化合物No. 95の合成)

メチル 2-[1, 3-ジメチル-4-{(α-メチル-3-トリフルオロメチルベンジリデン) アミノオキシメチル} ピラゾール-5-イル]-2-メトキシイミノアセタート (0.53g) のメタノール5ml溶液に4*

表 1

12

*0%メチルアミン/メタノール溶液5mlを加え、室温にて一晩攪拌した。反応終了後、溶媒を留去し、残渣を再結晶 (酢酸エチル/ヘキサン=1/9) することにより、標題化合物0.55gを定量的収率で得た。出発原料を変える以外は同様にして表1中の化合物を合成した。

【0030】

【表1】

No.	R ¹	R ²	Y	A	B	R ³	異性体
1	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ O	H	E
2	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ O	H	Z
3	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	NHCH ₃	CH ₂ O	H	E
4	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ O	2-CH ₃ -Phenyl	E
5	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ O	2-CH ₃ -Phenyl	Z
6	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	NHCH ₃	CH ₂ O	2-CH ₃ -Phenyl	E
7	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ O	2,5-(CH ₃) ₂ -Phenyl	E
8	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ O	2,5-(CH ₃) ₂ -Phenyl	Z
9	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	NHCH ₃	CH ₂ O	2,5-(CH ₃) ₂ -Phenyl	E
10	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ O	2,5-(CH ₃) ₂ -Phenyl	E
11	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ O	2,5-(CH ₃) ₂ -Phenyl	Z
12	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	NHCH ₃	CH ₂ O	2,5-(CH ₃) ₂ -Phenyl	E
13	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ O	2,4-Cl ₂ -Phenyl	E
14	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	NHCH ₃	CH ₂ O	2,4-Cl ₂ -Phenyl	E
15	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ O	2,5-Cl ₂ -Phenyl	E
16	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ O	2,5-Cl ₂ -Phenyl	Z
17	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	NHCH ₃	CH ₂ O	2,5-Cl ₂ -Phenyl	E
18	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ O	2-CH ₃ ,4-OCH ₃ -Phenyl	E
19	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	NHCH ₃	CH ₂ O	2-CH ₃ ,4-OCH ₃ -Phenyl	E
20	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ O	2-CH ₃ ,4-OC ₂ H ₅ (iso)-Phenyl	E
21	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	NHCH ₃	CH ₂ O	2-CH ₃ ,4-OC ₂ H ₅ (iso)-Phenyl	E
22	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ O	2-CH ₃ ,4-OCH ₃ CCH-Phenyl	E
23	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	NHCH ₃	CH ₂ O	2-CH ₃ ,4-OCH ₃ CCH-Phenyl	E

【0031】

【表2】

(表1 続き)

No.	R ¹	R ²	Y	A	B	R ³	異性体
24	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ O	3-SC ₂ H ₅ -Phenyl	E
25	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	NHCH ₃	CH ₂ O	3-SC ₂ H ₅ -Phenyl	E
26	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ O	3-SC ₂ H ₅ (iso)-Phenyl	E
27	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	NHCH ₃	CH ₂ O	3-SC ₂ H ₅ (iso)-Phenyl	E
28	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ O	3-CF ₃ -Phenyl	E
29	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	NHCH ₃	CH ₂ O	3-CF ₃ -Phenyl	E
30	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ O	4-CF ₃ -Phenyl	E
31	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	NHCH ₃	CH ₂ O	4-CF ₃ -Phenyl	E

(8)

特開平7-224041

	13					14	
32	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ O	3-OCF ₃ -Phenyl	E
33	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	NHCH ₃	CH ₂ O	3-OCF ₃ -Phenyl	E
34	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ O	4-OCF ₃ -Phenyl	E
35	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	NHCH ₃	CH ₂ O	4-OCF ₃ -Phenyl	E
36	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ O	Tetrahydropyran-2-yl	E
37	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ O	Tetrahydropyran-2-yl	Z
38	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ O	CH ₃	E
39	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ O	CH ₃	Z
40	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ O	CCl ₃	E
41	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ O	H	E
42	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	NHCH ₃	CH ₂ O	H	E
43	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ O	2,4-(CH ₃) ₂ -Phenyl	E
44	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	NHCH ₃	CH ₂ O	2,4-(CH ₃) ₂ -Phenyl	E
45	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ O	2,5-(CH ₃) ₂ -Phenyl	E

【0032】

* * 【表3】
(表1 続き)

No.	R ¹	R ²	Y	A	B	R ³	異性体
46	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	NHCH ₃	CH ₂ O	2,5-(CH ₃) ₂ -Phenyl	E
47	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ O	2-naphthyl	E
48	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ O	4-CF ₃ -Phenyl	E
49	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ O	5-CF ₃ -pyridin-2-yl	E
50	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ O	3-Cl-5-CF ₃ -Pyridin-2-yl	E
51	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	NHCH ₃	CH ₂ O	3-Cl-5-CF ₃ -Pyridin-2-yl	E
52	CH ₃	CH ₃	CHOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ O	H	E
53	CH ₃	CH ₃	CHOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ O	2,5-(CH ₃) ₂ -Phenyl	E
54	CH ₃	CH ₃	CHOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ O	2,4-(CH ₃) ₂ -Phenyl	E
55	CH ₃	CH ₃	CHOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ O	2,4-Cl ₂ -Phenyl	E
56	CH ₃	CH ₃	CHOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ O	2,5-Cl ₂ -Phenyl	E
57	CH ₃	CH ₃	CHOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ O	2-CH ₃ ,4-OCH ₃ -Phenyl	E
58	CH ₃	CH ₃	CHOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ O	2-CH ₃ ,5-OCHF ₃ -Phenyl	E
59	CH ₃	CH ₃	CHOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ O	2-Cl,5-OCHF ₃ -Phenyl	E
60	CH ₃	CH ₃	CHOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ O	3-CF ₃ -Phenyl	E
61	CH ₃	CH ₃	CHOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ O	4-CF ₃ -Phenyl	E
62	CH ₃	CH ₃	CHOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ O	3-OCF ₃ -Phenyl	E
63	CH ₃	CH ₃	CHOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ O	4-OCF ₃ -Phenyl	E
64	CH ₃	CH ₃	CHOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ S	2,5-(CH ₃) ₂ -Phenyl	E
65	CH ₃	CH ₃	CHOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ S	2-naphthyl	E
66	CH ₃	CH ₃	CHOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ S	4-CF ₃ -Phenyl	E
67	CH ₃	CH ₃	CHOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ S	5-CF ₃ -pyridin-2-yl	E

【0033】

【表4】
(表1 続き)

No.	R ¹	R ²	Y	A	B	R ³	異性体
68	CH ₃	CH ₃	CHOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ S	3-Cl-5-CF ₃ -Pyridin-2-yl	E
69	CH ₃	CH ₃	CHOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ S	3-Cl-5-CF ₃ -Pyridin-2-yl	E

(9)

特開平7-224041

15							16
70	CH ₃	CH ₃	CHOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ O	3-SC ₂ H ₅ -Phenyl	E
71	C ₂ H ₅	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ ONC (CH ₃)	3-CF ₃ -Phenyl	E
72	C ₂ H ₅	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ ONC (CH ₃)	3-CF ₃ -Phenyl	Z
73	C ₂ H ₅	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ ONC (CH ₃)	4-CF ₃ -Phenyl	E
74	C ₂ H ₅	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ ONC (CH ₃)	3-OCF ₃ -Phenyl	E
75	C ₂ H ₅	CH ₃	NOCH ₃	NHCH ₃	CH ₂ ONC (CH ₃)	4-OCF ₃ -Phenyl	E
76	C ₂ H ₅	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ ONC (CH ₃)	3-OCHF ₂ -Phenyl	B
77	C ₂ H ₅	CH ₃	NOCH ₃	NHCH ₃	CH ₂ ONC (CH ₃)	3-OCHF ₂ -Phenyl	B
78	C ₂ H ₅	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ ONC (CH ₃)	4-Cl-Phenyl	E
79	C ₂ H ₅	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ ONC (CH ₃)	4-Cl-Phenyl	Z
80	C ₂ H ₅	CH ₃	NOCH ₃	NHCH ₃	CH ₂ ONC (CH ₃)	4-Cl-Phenyl	E
81	C ₂ H ₅	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ ONC (CH ₃)	3-CH ₃ -Phenyl	E
82	C ₂ H ₅	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ ONC (CH ₃)	3-CH ₃ -Phenyl	Z
83	C ₂ H ₅	CH ₃	NOCH ₃	NHCH ₃	CH ₂ ONC (CH ₃)	3-CH ₃ -Phenyl	E
84	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ ONC (CH ₃)	4-Cl-Phenyl	E
85	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ ONC (CH ₃)	4-Cl-Phenyl	Z
86	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	NHCH ₃	CH ₂ ONC (CH ₃)	4-Cl-Phenyl	E
87	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ ONC (CH ₃)	3-Cl-Phenyl	E
88	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ ONC (CH ₃)	3-Cl-Phenyl	Z
89	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	NHCH ₃	CH ₂ ONC (CH ₃)	3-Cl-Phenyl	E

【0034】

* * 【表5】
(表1 続き)

No.	R ¹	R ²	Y	A	B	R ³	異性体
90	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ ONC(CH ₃)	4-CF ₃ -Phenyl	E
91	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ ONC(CH ₃)	4-CF ₃ -Phenyl	E
92	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	NHCH ₃	CH ₂ ONC(CH ₃)	4-CF ₃ -Phenyl	E
93	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ ONC(CH ₃)	3-CF ₃ -Phenyl	E
94	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ ONC(CH ₃)	3-CF ₃ -Phenyl	E
95	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	NHCH ₃	CH ₂ ONC(CH ₃)	3-CF ₃ -Phenyl	E
96	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ ONC(CH ₃)	3-OCF ₃ -Phenyl	E
97	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ ONC(CH ₃)	4-OCF ₃ -Phenyl	E
98	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ ONC(CH ₃)	3-OCHF ₂ -Phenyl	E
99	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ ONC(CH ₃)	Phenyl	E
100	CH ₃	CH ₃	CHOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ ONC(CH ₃)	3-OCF ₃ -Phenyl	E
101	CH ₃	CH ₃	CHOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ ONC(CH ₃)	4-OCF ₃ -Phenyl	E
102	CH ₃	CH ₃	CHOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ ONC(CH ₃)	3-OCHF ₂ -Phenyl	E
103	CH ₃	CH ₃	CHOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ ONC(CH ₃)	4-OCHF ₂ -Phenyl	E
104	CH ₃	CH ₃	CHOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ ONC(CH ₃)	3-CH ₃ -Phenyl	E
105	CH ₃	CH ₃	CHOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ ONC(CH ₃)	3-Cl-Phenyl	E
106	CH ₃	CH ₃	CHOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ ONC(CH ₃)	3-CF ₃ -Phenyl	E
107	CH ₃	CH ₃	CHOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ ONC(CH ₃)	3-Br-Phenyl	E
108	CH ₃	CH ₃	CHOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ ONC(CH ₃)	3-SC ₂ H ₅ -Phenyl	E
109	CH ₃	CH ₃	CHOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ ONC(CH ₃)	3-OCH ₃ -Phenyl	E
110	CH ₃	CH ₃	CHOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ ONC(CH ₃)	4-CF ₃ -Phenyl	E
111	CH ₃	CH ₃	CHOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ ONC(CH ₃)	4-Cl-Phenyl	E

【0035】

50 【表6】

(表1 続き)

No.	R ¹	R ²	Y	A	B	R ³	異性体
112	CH ₃	CH ₃	CHOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ ONC(CH ₃)	4-CH ₃ -Phenyl	E
113	CH ₃	CH ₃	CHOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ ONC(CH ₃)	4-Br-Phenyl	E
114	CH ₃	CH ₃	CHOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ ONC(CH ₃)	4-OCH ₃ -Phenyl	E
115	CH ₃	CH ₃	CHOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ ONC(CH ₃)	3,4-CF ₃ -Phenyl	E
116	CH ₃	CH ₃	CHOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ ONC(CH ₃)	Phenyl	E
117	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ ONC(CH ₃)	3-CF ₃ -Phenyl	E
118	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	NHCH ₃	CH ₂ ONC(CH ₃)	3-CF ₃ -Phenyl	E
119	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ ONC(CH ₃)	4-CF ₃ -Phenyl	E
120	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	NHCH ₃	CH ₂ ONC(CH ₃)	4-CF ₃ -Phenyl	E
121	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ ONC(CH ₃)	3-OCF ₃ -Phenyl	E
122	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	NHCH ₃	CH ₂ ONC(CH ₃)	3-OCF ₃ -Phenyl	E
123	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	OCH ₃	CH ₂ ONC(CH ₃)	4-OCF ₃ -Phenyl	E
124	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	NHCH ₃	CH ₂ ONC(CH ₃)	3-OCF ₃ -Phenyl	E
125	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	NHCH ₃	C≡C	3-CF ₃ -Phenyl	E
126	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	NHCH ₃	C≡C	4-CF ₃ -Phenyl	E
127	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	NHCH ₃	C≡C	4-CF ₃ -Phenyl	E
128	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	NHCH ₃	C≡C	3-OCF ₃ -Phenyl	E
129	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	NHCH ₃	C≡C	3-OCF ₃ -Phenyl	E
130	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	NHCH ₃	C≡C	4-OCF ₃ -Phenyl	E
131	CH ₃	CH ₃	NOCH ₃	NHCH ₃	C≡C	3-OCF ₃ -Phenyl	E

【0036】得られた化合物の¹H-NMR (CDC1₃)による分析値は次のとおりであった。

【0037】化合物No. 1; 2.05(1H, t), 2.30(3H, s), 3.64(3H, s), 3.93(3H, s), 4.15(3H, s), 4.34(2H, d)

化合物No. 2; 2.17(1H, t), 2.28(3H, s), 3.84(3H, s), 3.92(3H, s), 4.07(3H, s), 4.43(2H, d)

化合物No. 4; 2.15(3H, s), 2.31(3H, s), 3.67(3H, s), 3.80(3H, s), 4.06(3H, s), 4.80(2H, s), 6.78-6.88(2H, m), 7.10-7.16(2H, m)

化合物No. 5; 2.17(3H, s), 2.28(3H, s), 3.65(3H, s), 3.92(3H, s), 4.02(3H, s), 4.83(2H, s), 6.82-6.93(2H, m), 7.10-7.20(2H, m)

【0038】化合物No. 6; 2.13(3H, s), 2.28(3H, s), 2.82(3H, d), 3.65(3H, s), 3.93(3H, s), 4.78(2H, s), 6.8-6.9(3H, m), 7.05-7.15(2H, m)

化合物No. 7; 2.10(3H, s), 2.31(6H, s), 3.67(3H, s), 3.81(3H, s), 4.08(3H, s), 4.78(2H, s), 6.63(1H, s), 6.67(1H, d), 6.98(1H, d)

化合物No. 8; 2.12(3H, s), 2.27(3H, s), 2.33(3H, s), 3.66(3H, s), 3.92(3H, s), 4.03(3H, s), 4.81(2H, s), 6.68(1H, d), 6.72(1H, s), 7.00(1H, d)

化合物No. 9; 2.09(3H, s), 2.28(6H, s), 2.83(3H, d), 3.365(3H, s), 3.94(3H, s), 4.77(2H, s), 6.63(1H, d), 6.65(1H, s), 6.90(1H, br), 6.95(1H, d)

【0039】化合物No. 10; 2.12(3H, s), 2.24(3H,

s), 2.30(3H, s), 3.66(3H, s), 3.81(3H, s), 4.07(3H, s), 4.76(2H, s), 6.69(1H, d), 6.91(1H, d), 6.93(1H, s)

化合物No. 11; 2.04(3H, s), 2.14(3H, s), 2.26(3H, s), 3.67(3H, s), 3.91(3H, s), 4.03(3H, s), 4.79(2H, s), 6.79(1H, d), 6.94(2H, m)

化合物No. 15; 2.32(3H, s), 3.66(3H, s), 3.87(3H, s), 4.09(3H, s), 4.87(2H, s), 6.86(1H, s), 6.87(1H, d), 7.25(1H, d)

【0040】化合物No. 16; 2.30(3H, s), 3.76(3H, s), 3.88(3H, s), 4.05(3H, s), 4.93(2H, s), 6.88(1H, d), 7.01(1H, s), 7.27(1H, d)

化合物No. 17; 2.31(3H, s), 2.89(3H, d), 3.67(3H, s), 4.00(3H, s), 4.88(2H, s), 6.77(1H, br), 6.87(1H, d), 6.88(1H, s), 7.24(1H, d)

40 化合物No. 30; 2.30(3H, s), 3.66(3H, s), 3.84(3H, s), 4.05(3H, s), 4.86(2H, s), 6.93(2H, d), 7.52(2H, d)

化合物No. 36; 1.4-1.9(6H, m), 2.26(3H, s), 3.49(1H, m), 3.65(3H, s), 3.80(1H, m), 3.89(3H, s), 4.12(3H, s), 4.22, 4.26, 4.51, 4.55(2H, ABq), 4.55(1H, dd)

化合物No. 37; 1.4-1.9(6H, m), 2.27(3H, s), 3.52(1H, m), 3.87(3H, s), 3.88(3H, s), 3.89(1H, m), 4.05(3H, s), 4.30, 4.34, 4.55, 4.59(2H, ABq), 4.58(1H, dd)

【0041】化合物No. 38; 2.25(3H, s), 3.28(3H, s), 3.87(3H, s), 3.89(3H, s), 4.05(3H, s), 4.24(2H, s)

化合物N o. 39; 2.25(3H, s), 3.23(3H, s), 3.65(3H, s), 3.89(3H, s), 4.12(3H, s), 4.20(2H, s)

化合物N o. 40; 2.24(3H, s), 3.66(3H, s), 3.92(3H, s), 4.17(3H, s)

化合物N o. 47; 2.22(3H, s), 3.60(3H, s), 3.79(3H, s), 3.94(2H, s), 3.98(3H, s), 7.1-7.3(3H, m), 7.7-7.8(4H, m)

化合物N o. 48; 2.22(3H, s), 3.62(3H, s), 3.87(3H, s), 3.91(2H, s), 4.07(3H, s), 7.30(2H, d), 7.48(2H, d)

【0042】化合物N o. 49; 2.29(3H, s), 3.61(3H, s), 3.89(3H, s), 4.07(3H, s), 4.20(2H, s), 7.19(1H, d), 7.63(1H, d), 8.63(1H, s)

化合物N o. 50; 2.31(3H, s), 3.62(3H, s), 3.90(3H, s), 4.08(3H, s), 4.19(2H, s), 7.71(1H, d), 8.55(1H, d)

化合物N o. 71; 1.30(3H, t), 2.18(3H, s), 2.72(2H, q), 3.66(3H, s), 3.82(3H, s), 4.02(3H, s), 5.01(2H, s), 7.47(1H, dd), 7.59(1H, d), 7.79(1H, d), 7.89(1H, s)

【0043】化合物N o. 72; 1.27(3H, t), 2.20(3H, s), 2.73(2H, q), 3.84(3H, s), 3.92(3H, s), 4.05(3H, s), 5.08(2H, s), 7.47(1H, dd), 7.59(1H, d), 7.82(1H, d), 7.93(1H, s)

化合物N o. 78; 1.29(3H, t), 2.13(3H, s), 2.71(2H, q), 3.66(3H, s), 3.81(3H, s), 4.04(3H, s), 4.97(3H, s), 7.32(2H, d), 7.54(2H, d)

化合物N o. 79; 1.26(3H, t), 2.15(3H, s), 2.71(2H, q), 3.82(3H, s), 3.92(3H, s), 4.05(3H, s), 5.03(3H, s), 7.32(2H, d), 7.58(2H, d)

化合物N o. 80; 1.28(3H, t), 2.12(3H, s), 2.71(2H, q), 2.85(3H, d), 3.66(3H, s), 3.95(3H, s), 4.97(2H, s), 6.75(1H, br), 7.31(2H, d), 7.53(2H, d)

【0044】化合物N o. 81; 1.29(3H, t), 2.14(3H, s), 2.37(3H, s), 2.72(2H, q), 3.66(3H, s), 3.80(3H, s), 4.04(3H, s), 4.98(2H, s), 7.16(1H, d), 7.23(1H, d), 7.37(1H, d), 7.43(1H, s)

化合物N o. 82; 1.27(3H, t), 2.17(3H, s), 2.37(3H, s), 2.72(2H, q), 3.82(3H, s), 3.92(3H, s), 4.05(3H, s), 5.04(2H, s), 7.16(1H, d), 7.24(1H, dd), 7.42(1H, d), 7.47(1H, s)

【0045】化合物N o. 83; 1.28(3H, t), 2.13(3H, s), 2.35(3H, s), 2.71(2H, q), 2.81(3H, d), 3.66(3H, s), 3.93(3H, s), 4.97(2H, s), 6.75(1H, br), 7.13(1H, d), 7.21(1H, dd), 7.35(1H, d), 7.39(1H, s)

化合物N o. 84; 2.13(3H, s), 2.31(3H, s), 3.65(3H, s), 3.81(3H, s), 4.04(3H, s), 4.96(2H, s), 7.32(2H, d), 7.55(2H, d)

化合物N o. 85; 2.15(3H, s), 2.32(3H, s), 3.84(3H, s), 3.91(3H, s), 4.05(3H, s), 5.02(2H, s), 7.32(2H, d), 7.57(2H, d)

化合物N o. 86; 2.12(3H, s), 2.31(3H, s), 2.86(3H,

d), 3.65(3H, s), 3.95(3H, s), 4.96(2H, s), 6.82(1H, br), 7.30(2H, d), 7.53(2H, d)

【0046】化合物N o. 87; 2.13(3H, s), 2.32(3H, s), 3.65(3H, s), 3.84(3H, s), 4.04(3H, s), 4.98(2H, s), 7.24-7.35(2H, m), 7.48(1H, d), 7.61(1H, s)

化合物N o. 88; 2.16(3H, s), 2.32(3H, s), 3.84(3H, s), 3.91(3H, s), 4.06(3H, s), 5.04(2H, s), 7.23-7.36(2H, m), 7.50(1H, d), 7.64(1H, s)

化合物N o. 89; 2.12(3H, s), 2.31(3H, s), 2.88(3H, d), 3.64(3H, s), 3.89(3H, s), 4.99(2H, s), 6.95(1H, br), 7.22-7.35(2H, m), 7.43(1H, d), 7.64(1H, s)

化合物N o. 90; 2.17(3H, s), 2.32(3H, s), 3.65(3H, s), 3.81(3H, s), 4.04(3H, s), 5.00(2H, s), 7.61(2H, d), 7.72(2H, d)

【0047】化合物N o. 91; 2.19(3H, s), 2.33(3H, s), 3.84(3H, s), 3.91(3H, s), 4.06(3H, s), 5.07(2H, s), 7.60(2H, d), 7.75(2H, d)

化合物N o. 92; 2.17(3H, s), 2.32(3H, s), 2.87(3H, d), 3.66(3H, s), 3.95(3H, s), 5.00(2H, s), 6.84(1H, br), 7.59(2H, d), 7.71(2H, d)

化合物N o. 93; 2.18(3H, s), 2.33(3H, s), 3.65(3H, s), 3.83(3H, s), 4.03(3H, s), 5.00(2H, s), 7.47(1H, d), 7.59(1H, d), 7.79(1H, d), 7.89(1H, s)

化合物N o. 94; 2.18(3H, s), 2.31(3H, s), 3.82(3H, s), 3.89(3H, s), 4.03(3H, s), 5.05(2H, s), 7.44(1H, d), 7.56(1H, d), 7.79(1H, d), 7.90(1H, s)

化合物N o. 94; 2.17(3H, s), 2.33(3H, s), 2.88(3H, d), 3.65(3H, s), 3.88(3H, s), 5.01(2H, s), 6.87(1H, br), 7.47(1H, dd), 7.58(1H, d), 7.76(1H, d), 7.91(1H, s)

【0048】製剤例1

表1記載の化合物N o. 2の化合物を20部、硅藻土75部、アルキルベンゼンスルホン酸を主成分とする界面活性剤5部を均一に粉碎混合して水和剤を得た。製剤例2

表1記載の化合物N o. 3の化合物を30部、"ソルボール" 3005X(東邦化学工業(株)社商標、非イオン系界面活性剤と陰イオン界面活性剤との混合物)15部、キシレン25部、ジメチルフォルムアミド30部を混合溶解して乳剤を得た。次に、試験例を挙げることに、本発明化合物の農薬用殺菌剤として有用性を明らかにする。

【0049】試験例1 小麦うどんこ病防除効果試験
径6cmのポットに育苗した1~2葉期のコムギ(品種:農林61号)に製剤例1と同様にして調製した水和剤を水で所定濃度に希釈して、1ポット当たり10mlの割合で茎葉散布した。葉液風乾後、コムギうどんこ病菌(Erysiphe graminis)に罹病したコムギ葉から得た胞子懸濁液を噴霧接種した後、温室内に7~10日間放置した。

【数1】評価は各葉の発病面積比率を査定し、下記の式により防除価を算出した。

防除価(%) = { (無処理区の平均発病面積比率) - (処理区の平均面積比率) } × 100 / (無処理区の平均発病面積比率)

その結果、有効成分濃度200ppmにおいて98%以上の効果を示した化合物は表1の化合物No. 4~11, 16~22, 28~35, 47~51, 56~98, 100~125であった。

【0050】試験例2 小麦赤さび病防除効果試験
径6cmのポットに育苗した1~2葉期のコムギ(品種:農林61号)に試験例1と同様にして調製した水和剤を水で所定濃度に希釈して、1ポット当たり10mlの割合で茎葉散布した。葉液風乾後、コムギ赤さび病菌(*Puccinia recondita*)に罹病したコムギ葉を摩砕して得た孢子懸濁液を噴霧接種した後、22℃の温室に15

時間保った後、温室内水槽上に7日間放置した。

【数2】評価は各葉の発病面積比率を査定し下記の式により防除価を算出した。

防除価(%) = { (無処理区の平均発病面積比率) - (処理区の平均面積比率) } × 100 / (無処理区の平均発病面積比率)

その結果、有効成分濃度200ppmにおいて98%以上の効果を示した化合物は表1の化合物No. 4~11, 16~22, 28~35, 47~51, 56~98, 100~125であった。

【0051】

【発明の効果】本発明化合物は、いずれも新規化合物であり優れた殺菌活性を有している。特に各種植物の病原菌に対して優れた防除効果を有することから、農園芸用殺菌剤として有用である。